

## 血液中の有機リン系およびカーバメイト系農薬簡易測定法の検討

富山県衛生研究所

西淵 富蔵, 斉藤 行雄  
中崎 美峰子, 城石 和子

### はじめに

病虫害防除に用いられる農薬のうち、有機リン系およびカーバメイト系農薬の占める割合は大きく、その種類は非常に多い。これらの農薬はヒトに対しては低毒性で代謝分解が速いとされているが、散布作業による中毒発生に関する報告や<sup>1)</sup>、農業従事者に血清コリンエステラーゼ活性低下がみられること<sup>2,3)</sup>等、農薬散布に伴う健康影響の危惧がないわけではない。

また血中からダイアジノン[(2-イソプロピル-4-メチルピリミジル-6)-ジエチルチオホスフェート], MEP[ジメチル(3-メチル-4-ニトロフェニル)チオホスフェート]およびNAC[1-ナフチル-N-メチルカーバメイト]等が検出された報告もあり<sup>4,5)</sup>、健康影響を未然に防ぐためには散布作業における農薬暴露の実態を把握する必要がある。しかしながら作業環境や防護態勢がそれぞれ異なる農作業者の暴露量を確実に把握することは難しい。そこで血液中の農薬濃度が暴露指標になり得るのではないかと考えられた。

血液中農薬の測定は、有機リン系農薬では妨害物質による測定上の障害や長時間を要する等の問題点があり、またカーバメイト系農薬の測定法に関する報告は極めて少ない。

一方、有機リン系やカーバメイト系農薬のほとんどは生体内で速やかに分解し、2～5日以内に尿中に排泄される<sup>5,6)</sup>。従って農薬暴露後あるいは試料採取後の時間経過は農薬の

分解を進行させると推定され、測定には早い対応が望まれる。そこで血液中の有機リン系等の農薬簡易測定法について検討を行った。

### 材料と方法

#### 1. 試薬および装置

農薬標準品：表1に示す有機リン系12種とカーバメイト系1種の13種でいずれも和光純薬製を用いた。

各農薬標準原液：各農薬標準品10mgをアセトン100mlに溶解した。

各農薬標準液：試験の目的に応じて、標準原液を適宜アセトンまたはヘキサンで希釈して調製した。

アセトン、ヘキサン、エチルエーテル、酢酸エチル、メタノールおよび無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用（和光純薬）。

C<sub>18</sub>ミニカートリッジ：Waters Associates製 Sep-pak<sup>®</sup> C<sub>18</sub> で充てん剤の量は0.4gである。

シリカゲルおよびフロリジルミニカートリッジ：Waters Associates製 Sep-pak<sup>®</sup> Silica と Sep-pak<sup>®</sup> Florisil で、充てん剤の量はそれぞれ0.8および0.9gである。

ガスクロマトグラフ (GC)：島津製作所製 アルカリ熱イオン化検出器付 GC-7A 型 (FTD-GC)。

データ処理装置：島津製作所製 クロマトパック C-R1B。

減圧濃縮器：ヤマト科学(株)製ロータリー

表1. 有機リン系およびカーバメイト系農薬

一般名	化学名
サリチオン	2-メトキシ-4H-1, 3, 2, -ベンゾジオキサホスホリン-2-スルフィド
CYAP	ジメチル- <i>p</i> -シアノフェニル チオホスフェート
ダイアジノン	(2-イソプロピル-4-メチルピリミジル-6)-ジエチル チオホスフェート
メチルパラチオン	O, O-ジメチル-O- <i>p</i> -ニトロフェニル チオホスフェート
MEP	ジメチル (3-メチル-4-ニトロフェニル) チオホスフェート
ピリミホスメチル	2-ジエチルアミノ-6-メチルピリミジン-4-イルジメチル チオホスフェート
マラソン	ジメチル ジカルベトキシエチル ジチオホスフェート
MPP	O, O-ジメチル-O-[3-メチル-4-(メチルチオ) フェニル] チオホスフェート
パラチオン	O, O-ジエチル-O- <i>p</i> -ニトロフェニル チオホスフェート
PAP	S-[ $\alpha$ -(エトキシカルボニル) ベンジル] ジメチル ジチオホスフェート
EDDP	O-エチル-S, S-ジフェニル ジチオホスフェート
EPN	エチル- <i>p</i> -ニトロフェニル チオノベンゼン ホスホネート
BPMC*	2- <i>sec</i> -ブチルフェニル-N-メチルカーバメイト

(註) \*カーバメイト系農薬

エバポレーター。

## 2. GCの測定条件

試料の注入量は4 $\mu$ lとし、カラムその他GCの条件は以下のとおりである。

### (1) パックドカラム

カラムサイズ 3mm $\phi$ ×2m, 充てん剤 2% OV-101または 2% QF-1 (Gas Chrom Q 80~100メッシュ), カラム初期温度180°C(16分間保持), 昇温速度 4°C/min, 最終温度 200°C, 注入口および検出器温度230°C, キャリヤーガス流量 He 50ml/min, 水素流量3.5 ml/min, 混合空気(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=79:21)流量150 ml/min。

### (2) キャピラリーカラム

カラムサイズ 0.53mm $\phi$ ×30m, 充てん剤 化学結合型のメチルシリコン (J&W社製, DB-1, 膜厚 1.5 $\mu$ m)および50%トリフルオロプロピル (J&W社製, DB-210, 膜厚 1.0  $\mu$ m), カラム初期温度 DB-1: 180°C (8分間保持), DB-210: 170°C (2分間保持), 昇温速度4°C/min, 最終温度200°C, 注入口および検出器温度は(1)に同じ。キャリヤーガス流量 He 30ml/min, 水素および混合空気流量(1)に

同じ。

## 3. 試料の調製

### (1) 血液の前処理

抗凝固剤添加の血液 2 ml に水10ml を加えて溶血させ、さらに超音波処理により均一化し試料とした。抗凝固剤はエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (同仁化学) を用いた。

### (2) 回収試験用試料の調製

各農薬標準液 (アセトン溶液) 1 ml をとりアセトンを留去した後、水12ml を加えて水試料とした。またアセトンを留去後、水の代わりに前処理した血液 (農薬汚染がないと思われる血液) を加えたものを血液試料とした。

## 結 果

### 1. 有機リンおよびカーバメイト系農薬のガスクロマトグラフィー

最初に各農薬の標準液を用いてガスクロマトグラフィーを行い、カラム間の測定感度を比較した。

パックドカラム OV-101 と QF-1 による農薬の分離パターンは13種のうち、OV-101 ではパラチオン、ピリミホスメチル、マラソン

およびMPPの4種が重複した。QF-1ではサリチオンとダイアジノンが、また馬拉ソン、メチルパラチオンおよびPAPが重複した。しかし極性を異にする両カラムで測定することにより、馬拉ソンを除く12種は測定可能であった。馬拉ソンはどのカラムでも重複して分離できず測定は不可能であった。

次にキャピラリーカラムでは、OV-101と同じ無極性であるDB-1の分離パターンはOV-101と類似し、DB-210では同じ中極性のQF-1と類似していた(図1, 2)。

GCへ注入後農薬が全て流出するまでの所要時間は、パックドカラムでは36分(QF-1)から44分(OV-101)以上を必要としたが、キャピラリーカラムではいずれも24分程度で終了し、測定時間はほぼ半分に短縮することができた。

表2に各カラムによる検出限界(S/N=3)を示した。パックドカラムとキャピラリーカ

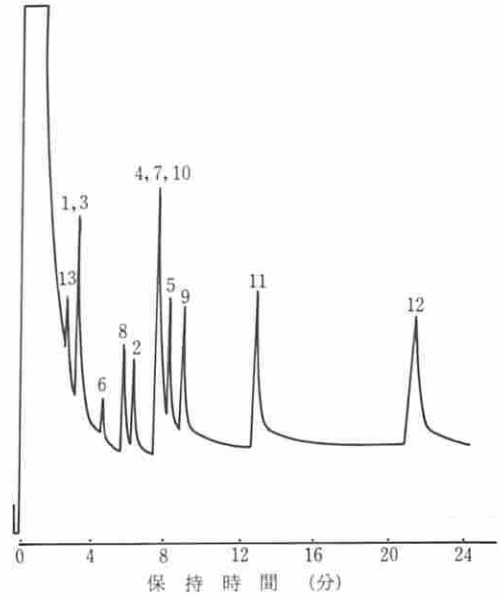


図2. FTD-GC, DB-210カラムを用いた農薬のクロマトグラム

農薬の番号は図1と同じ

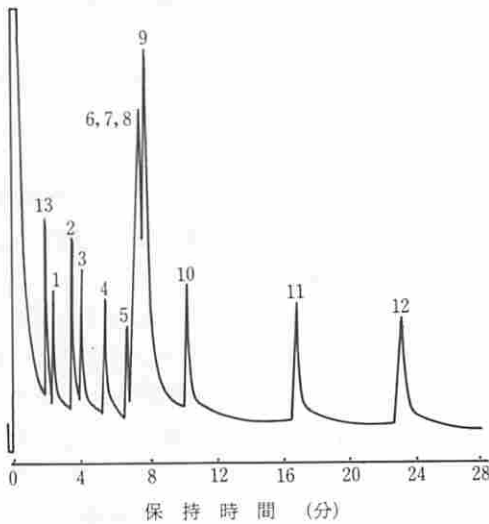


図1. FTD-GC, DB-1カラムを用いた農薬のクロマトグラム

1. サリチオン, 2. CYAP, 3. ダイアジノン,
4. メチルパラチオン, 5. MEP, 6. ピリミホスメチル, 7. マラソン, 8. MPP, 9. パラチオン, 10. PAP, 11. EDDP, 12. EPN, 13. BPMC.

ラムの測定感度をそれぞれに対応するカラムと比較したところ、検出感度はキャピラリーカラムのほうが全般的に高く、検出限界はDB-1が0.2~6.9ppbで感度は1.3~26倍となり、DB-210がそれぞれ0.2~4.6ppb, 0.6~11.4倍であった。特にDB-1では13種すべての検出感度がOV-101にくらべて高く、特にEDDPのそれは顕著であった。

## 2. 血液中農薬の抽出と精製

### (1) C<sub>18</sub> ミニカートリッジ固相抽出法

血液からの農薬抽出方法はC<sub>18</sub> ミニカートリッジによる固相抽出法を用いた。

まずC<sub>18</sub> ミニカートリッジからの農薬溶出条件を標準液を用いて調べた。各農薬標準液をミニカートリッジに負荷しアセトン-ヘキサン(1:9)で展開したところ、農薬は溶媒10mlでほとんど溶出したので、抽出法としては15mlを用いて展開抽出することにした。



表2. FTD-GC による農薬の検出限界

農薬名	パックドカラム		キャピラリーカラム	
	OV-101	QF-1	DB-1	DB-210
サリチオン	0.7	0.3	0.2	0.4
CYAP	1.0	0.5	0.8	0.5
ダイアジノン	1.2	0.3	0.4	0.2
メチルパラチオン	1.7	1.8	0.3	1.6
MEP	1.8	2.3	1.2	1.0
ピリミホスメチル	11.7	15.3	6.9	3.3
マラソン	3.8	3.1	0.8	0.9
MPP	1.9	1.4	0.9	2.4
パラチオン	2.0	1.9	0.8	0.8
PAP	3.1	1.9	0.8	0.3
EDDP	46.9	37.5	1.8	3.3
EPN	6.2	11.7	2.1	4.6
BPMC	7.1	5.2	5.4	4.5

(註) 試料注入量 4 $\mu$ l, 検出限界 S/N=3, 単位 ppb

次にこの抽出行程における回収率を求めた(表3)。農薬を水に添加した水試料および血液に添加した血液試料をそれぞれ C<sub>18</sub> ミニカートリッジに負荷した。水試料の回収率はサリチオンを除いて最低が EDDP の83.4%, 最高はメチルパラチオンの101.2%であった。サリチオンは C<sub>18</sub> からの溶出物質に妨害されて GC 上での測定は不可能であった。また血液試料では80.0 (MPP) ~104.3 (MEP) %となり, いずれも良好な結果が得られた。

C<sub>18</sub> ミニカートリッジの精製効果について調べた。血漿 10ml をとり, アセトン-ヘキサン (1:9) で振盪しトリグリセライド, リン脂質およびコレステロール等を抽出した後, 溶媒を留去し得られた残留物 (22.5mg) の 5 mg を C<sub>18</sub> ミニカートリッジに負荷し, アセトン-ヘキサン (1:9) 15ml を用いて展開した。溶出液の溶媒を揮散後 (80°C, 30分乾燥しデシケーターで30分放冷) 重量を測定したところ 1.0mg が残存しており, 抽出物の80.0%が除去されていた。

さらに脂質成分中特に測定上妨害が想定されるリン脂質だけの精製効果を調べた。リン脂質としては, 正常人の血漿リン脂質中約68

表3. C<sub>18</sub> ミニカートリッジによる抽出行程の農薬回収率

農薬名	負荷量 $\mu$ g	回収率 %	
		水溶液 <sup>a</sup>	血液 <sup>b</sup>
CYAP	0.05	89.7	86.0
ダイアジノン	0.05	95.3	80.9
メチルパラチオン	0.10	101.2	98.3
MEP	0.10	99.1	104.3
ピリミホスメチル	0.20	96.7	87.3
MPP	0.10	86.5	80.0
パラチオン	0.10	84.5	88.2
PAP	0.15	93.9	90.1
EDDP	0.25	83.4	87.9
EPN	0.25	96.8	95.4
BPMC	0.15	90.3	99.7

(註) a 農薬を水に添加したもの

b 農薬を血液に添加したもの

%を占めるレシチンを選んだ。レシチン 5 mg をアセトン-ヘキサン抽出物と同様に操作して重量を測定したところ, 4.8mg(除去率 4.0%)であり, レシチンの除去効果は少なかった。

#### (2) ミニカラムクロマトグラフィーによる精製

市販のシリカゲルとフロリジルミニカートリッジについて農薬溶出パターン, 回収率および脂質成分等の除去効果を調べ比較した。

##### (a) 溶出溶媒の検討と溶出パターン

シリカゲルミニカートリッジにダイアジノンと MEP を負荷し, ヘキサンおよびエーテル-ヘキサンを溶媒として展開した。ヘキサン単独では 30ml 流しても農薬は溶出しなかったが, エーテル-ヘキサンの (1:19)~(3:17) により極性を上げたところ農薬はいずれも溶出した。これらの溶媒のうち精製効果の面では極性の低いエーテル-ヘキサン (1:19) が最良と推定されたが, 農薬を完全に溶出させるためには溶媒量を多く必要とする。そこでエーテル-ヘキサン (1:9) を溶出溶媒とした。この溶媒による農薬溶出パターンを図3に示した。BPMC の吸着力が強く, 全

で溶出するまでには 40ml を必要とした。

一方、フロリジルミニカートリッジについてシリカゲルと同様エーテル-ヘキサン(1:9)で展開を試みたところ、最も遅い BPMC が溶出し終わるまでに 400ml もの溶媒を必要とした。そこでエーテル-ヘキサンの極性を上げて展開した結果、エーテル-ヘキサン(3:7)では 90ml で溶出を完了した。

表 4 はシリカゲルまたはフロリジルミニカートリッジを使用した場合の農薬の回収率である。血液(C<sub>18</sub> ミニカートリッジで処理した血液)に農薬を添加した血液試料をシリカゲルとフロリジルの両カートリッジにそれぞれ負荷した。回収率はシリカゲルミニカートリッジが MPP 37.8%, EDDP 19.4%と低く、フロリジルミニカートリッジでは、MPP 不検出, EDDP 79.7%であった。その他の農薬は両者ともに80.0%以上で良好な回収率であった。

(b) トリグリセライドおよびリン脂質等の除去効果

C<sub>18</sub> ミニカートリッジで除去できなかった脂質成分等の除去効果を調べた。

血漿から得たアセトン-ヘキサン抽出物質 5 mg を C<sub>18</sub> ミニカートリッジに負荷し、溶

表 4. シリカゲルまたはフロリジルミニカートリッジによる精製行程の農薬回収率

農 薬 名	負荷量 μg	回収率 %	
		シリカゲル <sup>a</sup>	フロリジル <sup>b</sup>
CYAP	0.05	94.8	97.9
ダイアジノン	0.05	97.0	99.2
メチルパラチオン	0.10	94.4	85.9
MEP	0.10	99.2	98.3
ピリミホスメチル	0.20	86.0	81.7
MPP	0.10	37.8	0.0
パラチオン	0.10	82.0	95.0
PAP	0.15	98.8	98.1
EDDP	0.25	19.4	79.7
EPN	0.25	98.0	99.8
BPMC	0.15	92.8	93.5

(註) 溶媒はエーテル-ヘキサンで  
a (1:9), b (3:7)

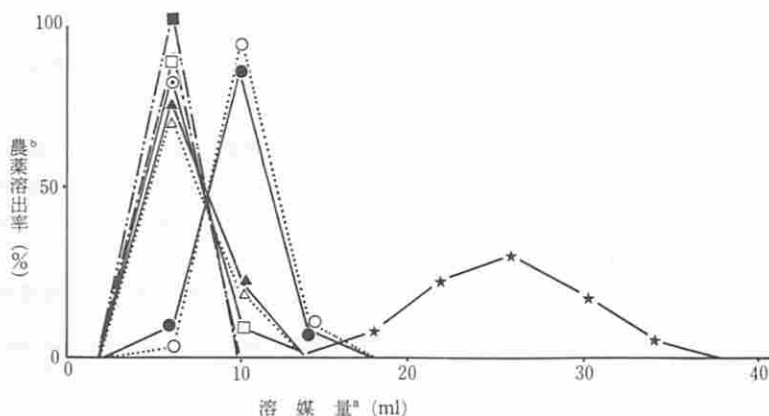


図 3. シリカゲルカラムによる農薬の溶出パターン

流速 2 ml/min

a 溶媒はエーテル-ヘキサン (1:9)

b 負荷量に対する溶出率 (%)

- CYAP, ○-----○ ダイアジノン,
- ▲—▲ メチルパラチオン, △-----△ MEP,
- EPN, □---□ パラチオン,
- ◎—◎ PAP, ★—★ BPMC,

出した抽出物をさらにシリカゲルミニカートリッジに負荷した。フロリジルも同様に操作して各々の溶媒で展開した。溶出された脂質成分等の量は、シリカゲルが0.3mg(除去率94.0%)、フロリジルが0.4mg(除去率92.0%)であった。

またC<sub>18</sub>で除去できなかったレシチン5mgについて同様に操作した結果、シリカゲルが0.1mg(除去率98.0%)、フロリジルが0.2mg(除去率96.0%)溶出されたのみで、除去効果は極めて高かった。

シリカゲルとフロリジルの脂質成分の除去効果はいずれも高く、両カラムの差異は認められなかった。しかし溶出溶媒量が少なく、操作時間が短縮できることから、精製法としてはシリカゲルミニカートリッジを使用することにした。

### 3. 血液中農薬測定法とその回収率

上記の結果から簡易測定法として図4に示す方法を設定した。

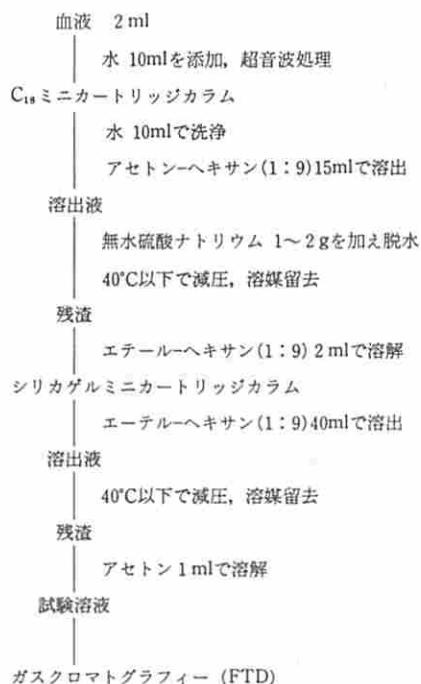


図4. 血液中の有機リン系およびカーバメイト系農薬の簡易測定法

抗凝固剤添加の血液2mlに水10mlを加え、超音波処理により均一化した試料を10mlシリンジを取付けたC<sub>18</sub>ミニカートリッジ(メタノール2mlにより浸潤し、水10mlで洗浄したもの)に負荷する。水10mlで洗浄した後アセトン-ヘキサン(1:9)15mlで溶出する。溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、40°C水浴中で減圧下溶媒を留去し、残渣をエーテル-ヘキサン(1:9)2mlに溶解する。これをさらにシリカゲルミニカートリッジ(ヘキサン15mlで洗浄したもの)に負荷し、エーテル-ヘキサン(1:9)40mlで溶出し、溶出液を40°C水浴中で減圧下溶媒を留去する。留去後の内容物をアセトン1mlに溶解し試験溶液としFTD-GCで測定する。

本法の検出限界はBPMC 3ppb, EPN 1ppbで、その他の農薬は0.5ppbであった。C<sub>18</sub>とシリカゲルミニカートリッジによる精製で血液中脂質成分はほとんど除去することができた。しかし血液試料ではクロマトグラム上に農薬と分離不能な窒素化合物と推定される数種のピークが出現した。従って実際の測定に当たってはDB-1とDB-210の両カラムを併用する必要がある。

各農薬を5~50ppbの範囲で血液に添加し上記の測定法における全行程の回収率を求めた(表5)。MPPが2.3%, EDDPが40.0%で

表5. 簡易測定法による血液中農薬の回収率(全行程)

農薬名	添加量* $\mu$ g	回収率%
CYAP	0.02	95.5
ダイアジノン	0.01	84.0
メチルパラチオン	0.01	98.8
MEP	0.02	86.7
ピリミホスメチル	0.10	75.0
MPP	0.02	2.3
パラチオン	0.02	92.9
PAP	0.02	96.4
EDDP	0.04	40.0
EPN	0.04	87.5
BPMC	0.10	98.0

(註) \*血液2mlに添加した農薬量



低い値を示した。またピリミホスメチルは75.0%であったが、他の8種は84.0%~98.8%であり良好な回収率が得られた。

回収率が著しく低かったMPPとEDDPについて、シリカゲルミニカートリッジでの溶出溶媒をエーテル-ヘキサンから酢酸エチル-ヘキサンにかえて、溶出試験を行ったところ酢酸エチル-ヘキサン(3:17)20mlでほぼ完全に溶出することがわかった。そこで血液にMPP, EDDPおよびBPMCの3種を添加し酢酸エチル-ヘキサン(3:17)を溶媒とした全行程の回収率を求めたところ、それぞれ86, 103, 87%であった。

## 考 察

血液中農薬の分析法は、溶媒で農薬を抽出後ガスクロマトグラフィーを行うが、血液からの農薬抽出は有機溶媒による振盪法が一般的に用いられている。この方法は試料中の蛋白質や糖成分によりエマルジョンを形成し、試料と溶媒の分離が不完全であるため遠心分離を必要とした。これに対してC<sub>18</sub>ミニカートリッジによる固相抽出法は、エマルジョン形成の問題はなく、溶出溶媒量やガラス器具の使用も少ないので分析時間を短縮することができる。さらにレシチン以外の脂質成分等の除去効果が認められ、回収率も良好であった。しかしサリチオンはC<sub>18</sub>からの溶出物質に妨害されて測定することはできなかった。

GCによる測定方法には農薬を抽出した後、直接測定するもの<sup>9)</sup>と精製した後測定する方法<sup>1,4,5,7)</sup>がある。直接GC法は、血中のトリグリセライドやリン脂質等により分析上の障害が生じ、さらにGCのカラムや検出器が汚染され、ひいては感度低下につながる。そのためシリカゲル等の吸着クロマトグラフィーによる精製が必要となる。

通常農薬の精製は、内径10~20mmのクロマト管にシリカゲルまたはフロリジル等の吸着剤を10~20g詰めたカラムを使用してい

る。齊藤ら<sup>7)</sup>は、血液中の有機リン農薬の抽出液中に混入するリン脂質の除去にシリカゲルカラムを用いて好結果を得たと報告している。しかし一般的に用いられている精製法は多量の溶媒を必要とし、精製後の溶出液の濃縮に長時間を必要とした。著者らは市販のシリカゲルおよびフロリジルミニカートリッジを用いて検討したところ、いずれも脂質成分の分離効果が認められ、C<sub>18</sub>により除去できなかったレシチンも除去可能であることがわかった。両者を比較した結果、精製効果の面で優劣は認められなかったが、溶出溶媒量が少なく操作時間が短縮できること等からシリカゲルミニカートリッジが適当と思われた。この操作における回収率はMPP(37.8%)、EDDP(19.4%)が著しく低率であったが、その他の農薬は82.0~99.2%でありC<sub>18</sub>とシリカゲルミニカートリッジを組み合わせることにより脂質成分の大部分は除去可能であることがわかった。

農薬のガスクロマトグラフィーについて、従来から使用されてきたパックドカラムと化学結合型のキャピラリーカラムを比較したところ、キャピラリーカラムの分離能は良好で感度は全般に高く、測定に要する時間も少ない等パックドカラムよりも優れていた。またキャピラリーカラムのDB-1, DB-210はそれぞれ極性を同じくするパックドカラムのOV-101, QF-1と流出順位が同じで、13種のうちマラソンを除く12種の農薬は測定可能であった。

上記の結果をもとに簡易測定法を設定し、その全行程について回収率を求めた。分離不能であったサリチオン、マラソンを除く11種のうち9種の農薬は75.0~98.8%で概して良好であった。しかしMPP(2.3%)およびEDDP(40.0%)は低率で、この2農薬はシリカゲル処理においても回収率が低かったものである。その原因としては溶出溶媒であるエチルエーテル中の酸化物質による分解やシリ

カゲル表面での分解によるもの<sup>8)</sup>と推定される。試みにエーテル-ヘキサンを酢酸エチル-ヘキサン(3:17)にかえて溶出試験を行ったところ、ほぼ完全に溶出し回収率も良好であった。

今回対象とした13種以外の農薬で有機リン系のDDVPはGC測定においてDB-1, DB-210のどのカラムでも保持時間が短いため、流出時間は溶媒とほとんど同時で分離できない。これを分離させるためにはカラムの初期温度を下げる等の工夫が必要であり、今回は多種農薬の測定時間を短縮し簡易化を目的としたので検討からは除外した。カーバメイト系農薬のNACはGC上で熱分解し、同じカーバメイト系のBPMCが高感度に測定できたのに対してNACは測定不能であった。

## ま と め

血液中有機リン系およびカーバメイト系農薬13種のFTD-GCによる簡易測定法について検討し、CYAP, ダイアジノン, メチルパラチオン, MEP, ピリミホスメチル, MPP, パラチオン, PAP, EDDP, EPNおよびBPMCの11種を測定可能とした。

本法の特徴は以下のとおりである。

1. 血液中農薬の抽出は、 $C_{18}$ ミニカートリッジによる固相抽出法を用いた。
2. 抽出液中の脂質除去を目的とした精製は $C_{18}$ およびシリカゲルミニカートリッジを併用し、操作時間の短縮と精製効果を高めた。
3. FTD-GCはキャピラリーカラムを使用した。従来のパックドカラムに比較して分離能、感度ともに良好である。

## 謝 辞

分析法の検討にあたり御指導を賜った(財)残留農薬研究所、加藤保博化学部代謝研究室長に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 渡辺 忍：慢性農薬有機燐中毒症を疑わしめる場合の血清中農薬有機燐の検出とその意義，農村医学，23(1)，42-50，1974。
- 2) 城石和子，田中朋子，南部厚子，平田久美子，有沢義夫，飯田恭子：農薬使用に伴う農業従事者の血液生化学成分への影響，富山衛研年報，10，203-209，1987。
- 3) 森内尋子，渋谷直美，山岸律子，宮田吉高，長谷川登，四日栄市，河合昂三，大浦栄次：農村検診における偽性コリンエステラーゼ活性低下の検討，富農医誌，6，14-15，1989。
- 4) 工藤尚義：農民の全血中の有機リン検出について，日本医事新報，2680，31-34，1975。
- 5) 平井和光，脇本忠明，塩飽邦憲，河野公栄，鳥居本美，立川涼：柑橘栽培従事者の有機燐農薬散布後の血中農薬濃度と血液生化学的検査値の変動及び環境濃度について，公衆衛生，46(12)，842-848，1982。
- 6) 浅沼信治，鈴木 彰，黒沢和雄，阿部栄四郎，佐々木喜一郎：有機燐剤の生体内残留に関する実験的研究，農村医学，27(4)，772-781，1978。
- 7) 齊藤 勲，久永直見，竹内康浩，小野雄一郎，岩田全充，舛田和比古，五藤雅博，松本忠雄，深谷幸生，奥谷博俊，関次郎，古池保雄：防疫作業における有機リン殺虫剤暴露の評価—血中有機リン殺虫剤およびその尿中代謝物の分析—，産業医学，26(1)，15-21，1984。
- 8) 松本正義：多種類の有機リン系農薬の同時分析の一方法について，食衛誌，25(5)，410-417，1984。